

昭47-4475

⑩特許公報

④公告 昭和47年(1972)2月7日

発明の数 5

(全5頁)

1

2

④電気加熱可能なガラス板の製造方法

①特 願 昭43-57360

②出 願 昭43(1968)8月14日

③発 明 者 長野謙太郎

横浜市保土ヶ谷区白根町571の
225

⑦出 願 人 旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2の1の2

代 理 人 弁理士 高橋政博 外1名

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るガラス板の一例の平面図を説明し、第2図は、本発明に使用されるステンシル板の一例の平面図を説明し、第3図は他の一

発明の詳細な説明

本発明は電気加熱可能なガラス板、更に詳しくはガラス板の表面を通電加熱することによつて表面への水蒸気、霜、氷雪の付着を防ぎガラス本体の透視性を保つために例えば交通機関の車両の窓ガラスとして好適に用いられるガラス板の製造方法に関する。

自動車等の交通車両用のガラス板として、単一の強化ガラス板の表面に導電体から成る多数の細い抵抗線を数cmの間隔で平行に配列し、これら線条に通電し発熱させることによつて、ガラス板表面を加熱し、ガラス表面の曇りを防止するようにした型式の電気加熱可能なガラス板が知られている。

この型式のガラス板の製作に当つては、導電性フリットを有機溶媒例えばアルコール、エステル等に混練して用意されたペーストまたは懸濁液を、例えばスクリーン印刷法を用いて、所定形状のガラス板の一面に塗布または印刷する。この際、前記ペーストから成る多数の幅0.2~1mm程度の線条が、一般には相互に平行にかつ数cmの間隔で並列配置される。次いで、これら線条を高温で焼成

してガラス表面に焼付ける。この場合ガラス板は、一般には650~750℃に数分間加熱処理し、必要に応じて曲げ、次いで徐冷または急冷強化する。かくして導電体から成る抵抗線条がガラス表面に密着形成される。

尚、導電性フリットとは、導電性金属例えば銀、銅、パラジウム等の微細な粒子を含む低熔点ガラス($PbO-B_2O_3$ 系、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系もしくは、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系等が一般に用いられる。)の粉末を意味する。多数の抵抗線条に電流を導入するには、抵抗線条に並列に連結する低い電気抵抗を有するブスパーまたは電極部が必要とされ、一般にはガラス板の縁に沿つて比較的太い2本の導電性フリット或は良導電性金属から成る帯状体が密着される。このブスパーに適当なリード線取出口が取り付けられ、外部電源からのリード線の端子が該取出口と接続され、抵抗線条へ電流が供給される。

従来、抵抗線条のガラス板面への形成に当つては、スクリーン印刷法によつて、均一な厚みと幅を有する導電性フリットのペーストの線条を印刷し、次いでこれを焼付けていた。焼付けられた導電性フリットから成る抵抗線条は、長さ方向に関し、一定の導電率を有しており、通電時の発熱は長さ方向に均一であつた。ガラス板面の一部のみをより多く発熱させたい場合例えば消費電力の節約のため自動車の後部窓ガラスの中央部の透視領域のみを発熱させようとする場合には、ガラス板の所望領域の外にある抵抗線条の表面に銅のような良導電性金属を電気メッキ法によつて沈着させる。そしてこの領域内にある抵抗線条の単位長さ当りの抵抗値を領域外の線条の抵抗値よりも大ならしめ、通電時所要領域内のみ発熱するようにしていた。このような透視領域をもつた局部発熱可能なガラス板は、自動車後部窓ガラスの場合、抵抗線条を横方向に設ける型式のものに特に有用である。

以上説明した如く、部分加熱可能なこの種のガラス板の製作に当つては、抵抗線条の形成のため、

BEST AVAILABLE COPY

印刷および焼付工程に加えて更に電気メツキの工程が必要であつた。

本発明の主目的は、電気メツキによる導電率の調整を行なうことなく、単に印刷および焼付工程だけで長さ方向に関して導電率を変化させた抵抗線をガラス板面に形成することである。

従つて本発明によれば、所望部分または領域即ち透視領域にある抵抗線が局所的に特に発熱し、ガラス板表面の所望領域のみを特に加熱し曇りを防止し得る電気加熱ガラス板を、電気メツキ工程を経ることなく、製造できるのである。

本発明によれば、ガラス板の表面に導電性フリットを含むペーストを複数の細い線条の形体で印刷し、次いで該線条を高温に焼成してガラス板表面に導電体から成る抵抗線条を密着形成させるに当り、前記印刷工程において特別な印刷方法が採用され、ガラス板の所定の透視領域内で塗布され、焼成された線条は、その単位長さ当りの電気抵抗が該領域外における値より大きくなつていてガラス板の透視領域を局所的により多く加熱できるガラス板が提供される。

本発明の実施に当つては、所定形状のガラス板の表面に導電性フリットを含むペーストを、所望の線条パターン即ち一般に相互にはば平行に配列する複数の細い線条から成る格子状模様になるように印刷塗布する。導電性フリットは、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミルアルコールもしくは高級アルコール、アセテート、プロピオネートのようなエステル類等の有機溶媒または粘結剤と混合もしくは混練されて、ペースト状で一般に市販されている。本発明においては、例えば有機バインダー10%、Ag 81%、Pb 6.6%、 B_2O_3 1.2%、 SiO_2 0.6%、 Al_2O_3 0.6%の組成の銀ペーストが用いられる。

本発明において前記ペーストの印刷に当つては、前述の如くガラス板の透視領域、一般にはガラス板の中央の円形、楕円形、正方形若しくは長方形の領域が通電時特に発熱するために、この領域内にある抵抗線条の単位長さ当りの抵抗値が領域外のそれよりも大きくなるように特別な印刷方法が採用される。

第1図に、本発明に係るガラス板であつて、自動車の後部窓ガラス用防曇ガラスが示される。

ガラス板1は単一の強化されたガラス板であつて、その上に導電性フリットのみから成り印刷塗

布後焼付けられ数本の抵抗線条2が形成されている。ガラス板の横方向の両縁に、ブスパー3が抵抗線条2と直交して設けられ、このブスパーに取り付けられたリード線4から導入された電流が、抵抗線条に供給される。ガラス板1の中央の領域Aは透視領域であつて、それ以外の領域Bに比して、より多く加熱される領域である。この透視領域A内においては、各々の線条2の単位長さ当りの電気抵抗値が、領域B外の線条の電気抵抗値より10倍も大きくなるように調整されている。

スクリーン法によつてかかる特別な印刷を行なう具体的な方法の一つは、重ね刷りを行なうことである。即ち、最初に均一な幅と厚みで、導電性フリットのペーストを所定の格子状パターンが形成されているスクリーン原版からガラス板面へ滲出塗布せしめ、次いでペーストから成るガラス板面上の線条を乾燥または焼成した後、更に透視領域をマスクした状態で同じ原版からまたは透視領域以外にパターンが形成されている別のスクリーン原版からペーストを既に塗布された線条の上に再び滲出塗布せしめる。かくして、透視領域内においては、単位長さ当りのペーストの塗布量が領域外のそれよりも少ない、従つて焼成時長さ方向に関して抵抗値が変化し透視領域内が特に発熱して防曇効果を与えるガラス板が得られる。

他の方法は、幅が透視域内では減少している均一な厚みの線条を、スクリーン印刷で形成させることである。この場合、スクリーン原版に、ガラス板の透視領域に対応する領域内では、例えば幅が約半であるような、減少した幅を有する線条パターンを形成しておけばよい。例えば、透視領域内では幅0.4mm、領域外では幅0.8mmとする。スクリーン印刷法によれば、厚みが長さ方向に関してはば一定である線条が印刷されるので、幅の变化はペーストの単位長さ当りのペーストの付着量の増減、従つて抵抗値の増減に直接的に影響する。

更に他の方法は、電気抵抗値の異なる2種のフリットのペーストを用意し、電気抵抗値の大きい方のペーストを用意し、電気抵抗値の大きい方のペーストを、透視領域内の線条の部分の印刷に用い、電気抵抗値の小さい方のペーストを透視領域外の線条の部分の印刷に用いる。即ち、二段刷りまたは多段刷り方法を用いて、透視領域内と領域外の印刷において、別々のスクリーン原版から異なる種類のペーストを滲出塗布するものである。

5

この場合、最初の印刷塗布後、ペーストから成る部分的に形成された線条を一旦乾燥及び／または軽度焼成した後、第2段目またはそれ以降の印刷に供するのが望ましい。

尚、均一の厚みと幅をもつて焼付けられた線条を例えば3N程度の希硝酸或は他の酸類の水溶液で処理し、或はサンドブラストや機械的研磨によつて、透視領域内にある線条部分から導電性フリットをある程度除去して透視領域内の線条部分に高い抵抗性を付与することができる。又、透視領域内の線条部分に空所又はスリットを機械的又は化学的に設けて、抵抗性を上げることもできる。

以上スクリーン印刷法を応用する場合を説明したが、この方法ではパターンが形成されるスクリーンが均一のメツシユ及び均一な厚みを有するため、長さ方向に関して塗布量を変化させるのに比較的困難である。

本発明の好適な実施態様においては、一定厚みまたは厚みの変化している金属薄板に、写真腐蝕法(photo-etching)または他の方法によつて、開口面積が変化しているまたは一定の開口面積を有する多数の微細な孔を設けたステンシル板を用い、このステンシル板をマスクしまたはマスクせずに、導電性フリットのペーストをステンシル板の孔からガラス板面に滲出塗布せしめ、ガラス板面の透視領域内ではより少ない量のペーストが塗布されている長さ方向に関して導電性フリットの付着量に変化している線条を印刷する。

厚みが0.01~0.1mm程度の金属薄板例えば18-8ステンレススチール、18Crステンレススチール等のステンレススチールあるいはチタン等の薄板が使用される。薄板に多数の微細な孔を形成したステンシル板を作るには、板の表面にポリビニルアルコール、グルー、卵白等の有機コロイド水溶液に重クロム酸塩を加えて感光化した感光液あるいはフォトレジストと呼ばれるポリビニルアルコールの桂皮酸エステルを有機溶媒に溶かした感光液を塗布し、これに所望のパターンのポジフィルムを露光せしめ、光の未照射部分を除去し、次いで腐蝕液例えば塩化第二鉄水溶液、硝酸、フッ酸等に処理して、パターン部即ち皮膜が形成されていない部分の金属を除去する。

以上の如くして得られるステンシル板は、ポジフィルムのパターンを変えることによつて、孔の大きさや分布状態を自由に変え得る。一般には、

6

印刷時ガラス板面に複数の幅0.2~1.2mm程度の線条が平行に配列されるように、薄板上に微細な多数の孔が開口している格子状の線条のパターンを形成し、且つ透視領域に対応する薄板上の領域では、線条パターンを構成する全ての孔の径をより小さくする。

第2図に上記に従つて作られたステンシル板の平面図が示される。ステンシル板11は厚み70μ程度であり、型枠12によつて四周を支持され、格子状の数本の線条13が、非腐蝕部14の間に存在する。線条13は多数の微細な孔の集合体であつて、幅0.6mm、相互に3mmの間隔で並列し、透視領域Aにおいてその孔は300メツシユ、それ以外の領域Bにおいては200メツシユである。

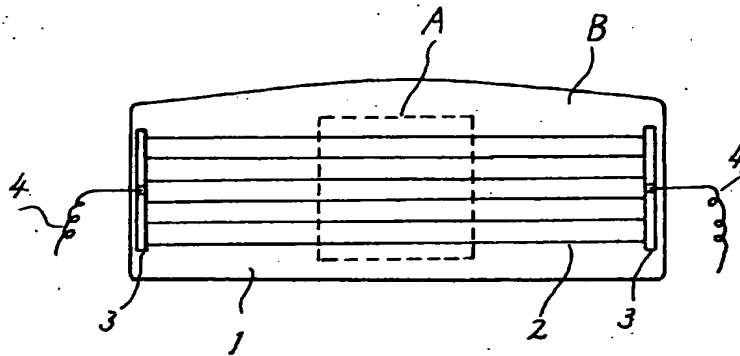
このようなステンシル板を用いて印刷する場合には、ガラス板上にステンシル板を載せ、導電性フリットのペースト例えばAgの微細な粒子を含む低融点ガラスの粉末のペーストをステンシル板上に入れ、スキージーまたは摺動具でステンシル板上を摺動せしめ、ペーストをガラス板面に向つて滲出し、塗布せしめる。次いで、塗布されたペーストの線条を乾燥し、約700℃で加熱し焼成して、抵抗線条をガラス板面に強固に密着せしめる。かくして透視領域内では約2倍の抵抗値を有する長さ方向に関して抵抗値の異なる抵抗線条が得られる。

ステンシル板における微細な孔の集合体から成る線条は、例えば幅10mmあるいはそれ以上の充分広い幅に形成しておき、印刷の際適当なマスクを用いて、ガラス板面に所望のもつと細いペーストの線条を印刷することができる。また、ステンシル板として、スクリーン版と同様に、一旦全面に渡つて微細な孔を形成し、これをマスクして印刷を行なうこともできるが、いずれの方法においても、透視領域に対応するステンシル板の領域では、孔の開口面積がそれ以外の領域の孔の開口面積よりも小さくしておく。マスクとしては、ガラス板に所望幅の線条のスリットが設けられているカバー例えば金属薄板をかけることによつてもあるいはステンシル板にカバーをかけまたは樹脂被膜を設けることによつてもよい。

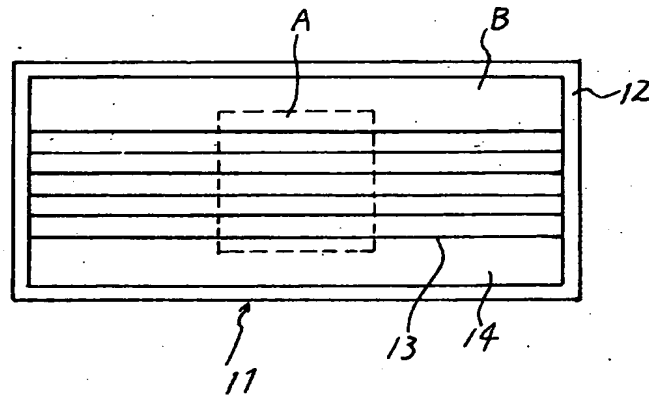
ステンシル板は一定厚みにのみ制限されず、透視領域に対応する領域の厚みを、他の領域に比して、薄くしたものが有効に使用される。ステンシル板上のペーストを摺動してガラス板面に滲出さ

BEST AVAILABLE COPY

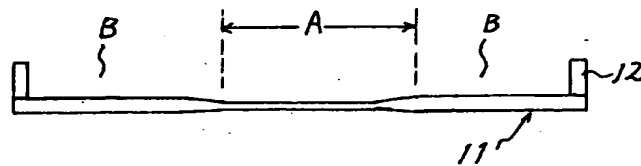
第 1 図



第 2 図



第 3 図



NOT AVAILABLE COPY

せる場合、孔の大きさが一定であつても厚みが小なる領域からは、より少なるペーストがガラス板面に塗布される傾向がある。

第2図に示す例において、透視領域Aでは約30μの厚みであり、他の領域Bでは、最大100μの厚みを有するステンシル板が示される。第1図の場合と同様に、幅0.6mmの数本の線条が相互に30mmの間隔で並列しているが、線条を構成する微細な孔は均一に200メツシユである。

このような型式のステンシル板において、勿論全面に一樣に一定の大きさの孔を設け、マスクをして印刷することができる。また、幅の広い線条パターンを形成しておいて、同様にマスクをして印刷することができる。尚、不均一な開口面積の孔を不均一な厚みの金属薄板に形成してなるステンシル板もまた本発明において使用され得る。

ステンシル板をつくるための金属薄膜スクリーンメツシユは、不導体基板に、網目模様伝導性樹脂を印刷し、この樹脂の上に金属例えばニッケルをメツキした後樹脂を溶出せしめて作ることもできる。この方法においても同様に厚み及び／又は網目の大きさの場所によつて変更しているメツシユをつくることができる。

以上説明した如きステンシル板は、印刷の実施に当つては、前記スクリーン法に関連して説明した本発明の実施態様即ち線条の厚みを変化させて印刷する重ね刷り、線条を構成するフリットの種類を変えて印刷する2段刷りあるいは線条の幅を変化させて印刷する方法のためにも使用され得ることはいうまでもなく、この場合には均一な厚みを有し且つ全てが同じ大きさの孔を設けたステンシル板でも使用され得る。

特許請求の範囲

1 ガラス板の表面に導電性フリットを含むペーストを複数の細い線条の形体で印刷し、次いで該線条を高温に焼成してガラス表面に導電体から成る抵抗線条を密着形成するに当り、前記印刷工程

においてガラス板の所定の透視領域内に塗布され、焼成された線条の部分は、その単位長さ当りの電気抵抗値が該領域外における線条の部分の単位長さ当りの電気抵抗値よりも大きくなつていて、該線条に電流を導入するとき、ガラス板の透視領域が局所的により多く加熱され得ることを特徴とする電気加熱可能なガラス板の製造方法。

2 特許請求の範囲1記載の方法において、多数の微細な孔を有するステンシル板であつてガラス板の透視領域に対応する領域内ではより小さい開口面積の孔が設けられているステンシル板から導電性フリットのペーストをガラス板面に滲出塗布せしめることを特徴とする電気加熱可能なガラス板の製造方法。

3 特許請求の範囲1記載の方法において、多数の微細な孔を有するステンシル板であつて、ガラス板の透視領域に対応する領域内におけるステンシル板の厚みが領域外における厚みよりも薄いステンシル板から導電性フリットのペーストをガラス板面に滲出塗布せしめることを特徴とする電気加熱可能なガラス板の製造方法。

4 特許請求の範囲1記載の方法において、均一な厚みを有し且つ均一な網目若しくは孔を有する原版から導電性フリットのペーストを所定の線条の形体でガラス板面に滲出塗布する際、ガラス板の透視領域内における線条は、その単位長さ当りのペーストの付着量が領域外の線条の単位長さ当りのペーストの付着量よりも小さいことを特徴とする電気加熱可能なガラス板の製造方法。

5 特許請求の範囲1記載の方法において、ガラス板面に滲出塗布されたペーストの線条は、2種またはそれ以上の焼成後電気抵抗値の異なるペーストから成り、ガラス板面の透視領域内においては電気抵抗値のより大きなフリットのペーストが線条を構成していることを特徴とする電気加熱可能なガラス板の製造方法。